

## ANTIMICROBIAL PHOSPHATE INTERCALATION COMPOUND AND ITS PRODUCTION

**Patent number:** JP4243908  
**Publication date:** 1992-09-01  
**Inventor:** HAYAMA MASAKI; others: 01  
**Applicant:** RASA KOUGIYOU KK  
**Classification:**  
**- international:** C01B25/37; A01N59/26; C01B25/40; C01B25/45; C08K3/32  
**- european:**  
**Application number:** JP19900405783 19901225  
**Priority number(s):**

### Abstract of JP4243908

**PURPOSE:**To provide an antimicrobial intercalation compound having antimicrobial action on various bacteria, in which the aforementioned antimicrobial agent will not lose advantageous such as persistence of antimicrobial effects, stability and heat resistance of the antimicrobial substance with hardly any discoloration of itself with time, further discoloration in kneading or discoloration of an antimicrobial resin composition with time after the kneading in its blending with a resin, etc., and using the kneaded blend as the antimicrobial resin composition.

**CONSTITUTION:**An antimicrobial intercalation compound is composed of a layered phosphate prepared by intercalation of ammonia and/or an amine with metallic ions having antimicrobial action. The aforementioned antimicrobial phosphate intercalation compound is produced by bringing an ammine complex solution and/or an amine complex solution of the metal having the antimicrobial action into contact with a layered phosphate, then separating the solid phase by filtration, washing the separated solid phase with water and drying the washed solid substance.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-243908

(43) 公開日 平成4年(1992)9月1日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 25/37	H	7305-4G		
A 0 1 N 59/26		7057-4H		
C 0 1 B 25/40	Z	7305-4G		
25/45	H	7305-4G		
	T	7305-4G		

審査請求 未請求 請求項の数4(全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平2-405783	(71) 出願人	000115500 ラサ工業株式会社 東京都中央区京橋1丁目1番1号
(22) 出願日	平成2年(1990)12月25日	(72) 発明者	葉山 正樹 東京都中央区京橋1丁目1番1号 ラサ工業株式会社内
		(72) 発明者	竹久 英治 東京都中央区京橋1丁目1番1号 ラサ工業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 尾股 行雄

(54) 【発明の名称】 抗菌性リン酸塩層間化合物とその製造方法

(57) 【要約】

【目的】種々の細菌に対して抗菌作用を有する抗菌性リン酸塩層間化合物を提供する。この抗菌剤は、抗菌効果の持続性、抗菌物質の安定性、耐熱性等の利点を失うことなく、それ自体の経時的変色が少なく、樹脂等と混練して抗菌性樹脂組成物として使用する場合に、混練時の変色や、混練後の抗菌性樹脂組成物の経時的変色も少ない。

【構成】アンモニアおよび／またはアミンと抗菌作用を有する金属イオンとをインターカレートさせた層状リン酸塩からなる。この抗菌性リン酸塩層間化合物は、抗菌作用を有する金属のアンミン錯体溶液および／またはアミン錯体溶液を層状リン酸塩と接触させ、固相を濾別・水洗・乾燥することにより製造される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アンモニアおよび／またはアミンと抗菌作用を有する金属イオンとをインターカレートした層状リン酸塩からなることを特徴とする抗菌性リン酸塩層間化合物。

【請求項2】 前記抗菌作用を有する金属イオンは銀イオン、銅イオンまたは亜鉛イオンから選ばれる請求項1に記載の抗菌性リン酸塩層間化合物。

【請求項3】 抗菌作用を有する金属のアンミン錯体溶液および／またはアミン錯体溶液と層状リン酸塩とを接触させることを特徴とする抗菌性リン酸塩層間化合物の製造方法。

【請求項4】 前記抗菌作用を有する金属は銀、銅または亜鉛から選ばれる請求項3に記載の抗菌性リン酸塩層間化合物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、種々の細菌に対して抗菌作用を有する新規かつ改良された抗菌性リン酸塩層間化合物およびその製造方法に関し、更に詳しくは、それ自体が経時的に変色せず、さらには樹脂などと混練して抗菌性樹脂組成物とした場合にも経時的に変色することのない、抗菌性リン酸塩層間化合物およびその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、無機系の抗菌剤においては、抗菌作用を有する銀などの金属やその化合物をゼオライト、活性炭、活性アルミナ、シリカゲル等の吸着剤に吸着させて抗菌目的に利用することが知られている。一方、有機系の抗菌剤として種々の有機物質も提案されている。しかし前者の無機系のものは、銀などの抗菌作用を有する金属の安定性が不十分で抗菌効果の持続性等の点で問題があった。また、後者の有機系では、耐熱性に乏しい、蒸気圧が高い、毒性が比較的高い等の欠点があった。

【0003】 このような従来の抗菌剤の持つ問題点を解消するものの一つとして、水に不溶ないし難溶性のリン酸塩または縮合リン酸塩に、重金属イオンを担持させる抗菌性組成物が提案されている（特開平2-96508）。この抗菌性組成物は、抗菌作用を有する金属が活性な状態で安定に保持されており、抗菌作用の持続性に優れ、耐熱性にも優れている。

## 【0004】

【発明の解決しようとする問題点】 しかしながら、上述した従来の抗菌性組成物は、樹脂等と混練して抗菌性樹脂組成物として用いる場合に、混練時に変色したり、混練後の抗菌性樹脂組成物が経時的に徐々に変色するという問題点があった。

【0005】 そこで本発明は、それ自体は経時的に変色せず、さらに樹脂等と混練して抗菌性樹脂組成物として

使用する場合に、樹脂との混練時に変色したり、混練後の抗菌性樹脂組成物が経時的に変色することのない、抗菌性リン酸塩層間化合物およびその製造方法を提供することを目的としてなされたものである。

## 【0006】

【問題点を解決するための手段】 すなわち本発明の抗菌性リン酸塩層間化合物は、アンモニアおよび／またはアミンと抗菌作用を有する金属イオンとをインターカレートした層状リン酸塩からなることを特徴とするものである。この抗菌性リン酸塩層間化合物は、抗菌効果の持続性、抗菌物質の安定性、耐熱性等といった優れた特性を失うことなく、しかも、経時的に変色しにくく、樹脂等と混練して抗菌性樹脂組成物として使用する場合にも、樹脂等と混練させる際の変色、さらには混練後の抗菌性樹脂組成物の経時的な変色も少ない。

【0007】 上記した本発明の抗菌性リン酸塩層間化合物は、抗菌作用を有する金属のアンミン錯体溶液および／またはアミン錯体溶液と層状リン酸塩とを接触させることにより、単一操作で容易に製造することができる。

【0008】 本発明で用いる抗菌作用を有する金属イオンとしては、銀イオン、銅イオン、亜鉛イオン等が好ましく使用でき、これらの金属イオンは1種だけでなく数種を層状リン酸塩にインターカレートさせてもよい。

【0009】 アンモニアおよびアミンについても、これらのうちの一方だけでなく両方を層状リン酸塩にインターカレートさせることができる。アミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、アミルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、アリルアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン、モノエタノールアミン、ピリジン、ピペリジン等の水溶性アミンが好ましく使用できる。

【0010】 抗菌作用を有する金属イオンとアンモニアおよび／またはアミンとの保持体となる層状リン酸塩としては、リン酸ジルコニウムやリン酸チタン等の4価金属のリン酸塩、トリポリリン酸アルミニウム等が好ましく利用できる。4価金属のリン酸塩は、A. Clearfield, G. Alberti及びU. Constantino, "Inorganic Ion Exchange Materials", A. Clearfield 編, CRC Press 社, USA, 第3章 (1982) に大要が述べられているが、 $M^4 (HPO_4)_2 \cdot nH_2O$  ( $M^4$  は4価金属を示す) のように表わされ、1水和物の $\alpha$ 型、2水和物の $\gamma$ 型などが一般的によく知られている。これらは水に難溶の固体酸で陽イオン交換能を持つ。イオン交換能はリン酸水素基 ( $HPO_4^{2-}$ ) のプロトンが担っており、理論的イオン交換容量は $\alpha$ 型リン酸ジルコニウム（以下 $\alpha-ZrP$ と略記）が6.64 meq/g、 $\alpha$ 型リン酸チタン（以下 $\alpha-TiP$ と略記）が7.76 meq/g、 $\gamma$ 型リン酸ジルコ

ニウム（以下 $\gamma$ -ZrPと略記）が6.27 meq/g、 $\gamma$ 型リン酸チタン（以下 $\gamma$ -TiPと略記）が7.25 meq/gである。また、トリポリリン酸アルミニウムは $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （以下AlPと略記）で表わされ、理論的イオン交換容量は6.29meq/gである。

【0011】層状リン酸塩に抗菌作用を有する金属イオンがインターカレートする反応はリン酸水素基のプロトンとのイオン交換反応と考えられ、アンモニアおよび/またはアミンがインターカレートする反応はリン酸水素基のプロトンとプロトン化することで説明される。さらに、金属アンミン錯イオン又は金属アンミン錯イオンとしてプロトンとイオン交換することも考えられる。

【0012】本発明の抗菌性リン酸塩層間化合物の製造に当たっては、まず抗菌作用を有する金属の水溶性塩の水溶液にアンモニアおよび/またはアミンを加えてアンミン錯体および/またはアンミン錯体の水溶液とする。次に、この溶液に層状リン酸塩を加え攪拌あるいは振盪することなどにより接触させ、層状リン酸塩に抗菌作用を有する金属イオンおよびアンモニアおよび/またはアミンをインターカレートさせ、固相を濾別・水洗して未反応のイオンを除去した後乾燥することにより、抗菌作用を有する金属とアンモニアおよび/またはアミンとをインターカレートさせた層状リン酸塩すなわち抗菌性リン酸塩層間化合物が得られる。

【0013】

\* 表 1

サンプル No.	層状リン酸塩 の 種 類	層 状 リ ン 酸 塩 中 の 含 有 量 (%)					調製時の金属塩水溶液の組成 (mol/l)		
		Ag	Cu	Zn	NH <sub>3</sub>	アミン	硝酸銀	硝酸銅	硝酸亜鉛
実施例1	1	AlP	5.5	—	—	1.5	—	0.03	—
	2	$\gamma$ -TiP	5.7	—	—	—	8.9 <sup>*1</sup>	0.03	—
	3	$\alpha$ -ZrP	5.4	—	—	—	6.7 <sup>*2</sup>	0.03	—
	4	AlP	3.3	2.8	2.3	6.1	—	0.03	0.03
比較例1	5	AlP	5.3	—	—	—	—	0.03	—
	6	$\gamma$ -TiP	5.8	—	—	—	—	0.03	—
	7	$\alpha$ -ZrP	4.7	—	—	—	—	0.03	—
	8	AlP	5.8	1.8	0.98	—	—	0.03 <sup>*3</sup>	0.03 <sup>*3</sup>

\*1: n-ブチルアミン使用

\*2: モノエタノールアミン使用

\*3: 酢酸塩使用

【0017】実施例2（抗菌試験）

抗菌試験は次のような方法でおこなった：滅菌シャーレに、試験菌種を一様に接種した寒天培地を10ml作製する。この寒天培地上に直径20mmのディスク状に成形し

\*【実施例】次に、実施例によりこの発明を詳細に説明するが、実施例は単に例示のために記すものであり、本発明はこれらに実施例によって制限されるものではない。

【0014】実施例1（本発明の抗菌性リン酸塩層間化合物の製造）

表1に示した組成の抗菌作用を有する金属の硝酸塩（AgNO<sub>3</sub>、Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>）水溶液200mlに、アンモニア水あるいはアミン溶液を少しづつ、沈澱物が生成した後再び透明になるまで添加した。こうして調製した抗菌作用を有する金属のアンミン又はアンミン錯体溶液に層状リン酸塩20gを加えて約6時間攪拌接触させて、アンモニアあるいはアミンと抗菌作用を有する金属イオンとを層状リン酸塩にインターカレートさせた。次に固相を濾別、水洗後100～110℃で5時間乾燥し、本発明の抗菌性リン酸塩層間化合物を得た。

【0015】比較例1（アンモニアまたはアミンを含まない従来の抗菌性組成物の製造）

表1に示した組成の抗菌作用を有する金属の硝酸塩水溶液200mlを使用して、アンモニア水あるいはアミン溶液を添加しなかったこと以外は実施例1と同様にして、アンモニアまたはアミンを含まない従来の抗菌性組成物を調製した。以上の実施例1および比較例1で調製したサンプルの抗菌作用を有する金属およびアンモニアまたはアミンの含有量についても表1に示す。

【0016】

た実施例1および比較例1で得られたサンプルを静置し、37℃で24時間後の阻止円の大きさを測定した。

【0018】試験菌種は、Staphylococcus aureus（黄色ブドウ球菌）およびEscherichia coli（大腸菌）を使

用した。表2に結果を示す。この表から、本発明品は従来品と同等以上の抗菌力があることがわかる。

\*【0019】

\*

表 2 抗菌試験

サンプル No.	阻止円の直径 (mm)	
	Staphylococcus aureus	Escherichia coli
ブランク(TiO <sub>2</sub> )	0	0
1	10.5	9.0
本発明品	10.0	10.5
(実施例1)	11.0	10.0
4	12.0	11.5
5	10.0	8.0
従来品	10.5	10.0
(比較例1)	9.0	7.0
8	8.5	8.0

【0020】実施例3 (変色試験)

変色試験は以下のような方法で行なった：

1) 樹脂混練変色試験

低密度ポリエチレン粉末100部に対し、実施例1および比較例1で得られたサンプル各々5部及び酸化チタン5部を加えてよく混合し、るつぼ中で190℃20分間加熱※

※溶触した。放冷直後およびフェードオメーターを用いて50時間光照射した後の色の変化を比較した。色は、マンセル色票と照合し、マンセル値にて表示した。表3に結果を示す。

【0021】

表 3 樹脂混練変色試験

サンプル No.	マンセル値 (色相・明度/彩度)	
	放冷直後	50時間光照射後
ブランク(TiO <sub>2</sub> )	7.5Y・9.5/0.5	7.5Y・9.5/0.5
1	10YR・9.0/1.0	10YR・9.0/1.5
本発明品	N-9.0 (無彩色)	N-8.5 (無彩色)
(実施例1)	2.5Y・9.0/1.0	10YR・9.0/1.5
4	2.5G・9.0/1.0	7.5GY・8.5/1.0
5	7.5YR・8.5/8.0	7.5YR・5.0/8.0
従来品	N-8.5 (無彩色)	N-5.5 (無彩色)
(比較例1)	7.5YR・7.5/5.5	2.5Y・4.0/6.0
8	7.5Y・7.0/2.5	2.5Y・4.0/2.0

【0022】

2) 抗菌性リン酸塩層間化合物自身の変色試験

調製直後およびフェードオメーターで50時間光照射後

の色の変化を比較した。色は樹脂混練試験と同様にマンセル値にて表示した。表4に結果を示す。

【0023】

表 4 抗菌性リン酸塩層間化合物自身の変色試験

サンプ ル No.	マンセル値 (色相・明度/彩度)	
	調製直後	50時間光照射後
ブランク (TiO <sub>2</sub> )	7.5Y・9.5/0.5	7.5Y・9.5/0.5
本発明品 (実施例1)	1	N-9.5 (無彩色)
	2	N-9.5 (無彩色)
	3	7.5Y・9.0/0.5
	4	5B・9.0/1.0
従来品 (比較例1)	5	7.5Y・9.0/0.5
	6	N-9.0 (無彩色)
	7	7.5YR・9.3/0.5
	8	10GY・9.0/0.5

【0024】

【発明の効果】本発明の抗菌性リン酸塩層間化合物は、従来のアンモニアまたは／およびアミンを含まない抗菌性組成物と同等以上の抗菌力を有し、しかも従来品と比較してそれ自体の経時的な変色が少なく、さらに樹脂等と混練して抗菌性樹脂組成物として使用する場合にも、樹脂等と混練させる際の変色や混練後の抗菌性樹脂組成

物の経時的な変色が従来品と比較してはるかに少ない（表3および表4参照）。

【0025】また、アンモニアまたはアミンを金属イオンと同時に層状リン酸塩にインターカレートさせる本発明の製造方法においては、金属イオンのみをインターカレートさせる従来法に比べて金属イオンとくに銀イオンの歩留まりが向上する（表1参照）。

【手続補正書】

【提出日】平成3年6月27日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】

**実施例1**（本発明の抗菌性リン酸塩層間化合物の製造）  
表1に示した組成の抗菌作用を有する金属の硝酸塩（AgNO<sub>3</sub>、Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>）水溶液 400mlに、アンモニア水あるいはアミン溶液を少しづつ、沈澱物が生成した後再び透明になるまで添加した。こうして調製した抗菌作用を有する金属のアンミン又はアミン錯体溶液に層状リン酸塩20gを加えて約6時間攪拌接触させて、アンモニアあるいはアミンと抗菌作用を有する金属イオンとを層状リン酸塩にインターカレートさせた。次に固相を濾別、水洗後100～110℃で5時間乾燥し、本発明の抗菌性リン酸塩層間化合物を得た。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】

**比較例1**（アンモニアまたはアミンを含まない従来の抗菌性組成物の製造）

表1に示した組成の抗菌作用を有する金属の硝酸塩水溶液 400mlを使用して、アンモニア水あるいはアミン溶液を添加しなかったこと以外は実施例1と同様にして、アンモニアまたはアミンを含まない従来の抗菌性組成物を調製した。以上の実施例1および比較例1で調製したサンプルの抗菌作用を有する金属およびアンモニアまたはアミンの含有量についても表1に示す。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】試験菌種は、Staphylococcus aureus（黄色ブドウ球菌）およびEscherichia coli（大腸菌）を使用した。表2に結果を示す。この表から、本発明品は従来品と同等以上の抗菌力があることがわかる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】  
【0019】

\*  
\*

表 2 抗菌試験

サンプル No.	阻止円の直径 (mm)	
	Staphylococcus aureus	Escherichia coli
ブランク (TiO <sub>2</sub> )	0	0
1	10.5	9.0
本発明品	2	10.5
(実施例1)	3	10.0
4	12.0	11.5
5	10.0	8.0
従来品	6	10.0
(比較例1)	7	7.0
8	8.5	8.0

【手続補正5】  
【補正対象書類名】明細書  
【補正対象項目名】0023  
【補正方法】変更

【補正内容】  
【0023】

表 4 抗菌性リン酸塩層間化合物自身の変色試験

サンプル No.	マンセル値 (色相・明度/彩度)	
	調製直後	50時間光照射後
ブランク (TiO <sub>2</sub> )	7.5Y・9.5/0.5	7.5Y・9.5/0.5
1	N-9.5 (無彩色)	2.5Y・9.0/0.5
本発明品	2	N-9.0 (無彩色)
(実施例1)	3	7.5Y・9.0/0.5
4	5B・9.0/1.0	7.5BG・9.0/1.0
5	7.5Y・9.0/0.5	10YR・8.0/3.0
従来品	6	N-9.0 (無彩色)
(比較例1)	7	7.5Y・9.0/0.5
8	10GY・9.0/0.5	7.5GY・8.5/1.0

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 3/32	K A G	7167-4 J		